

Hochreines Silicium

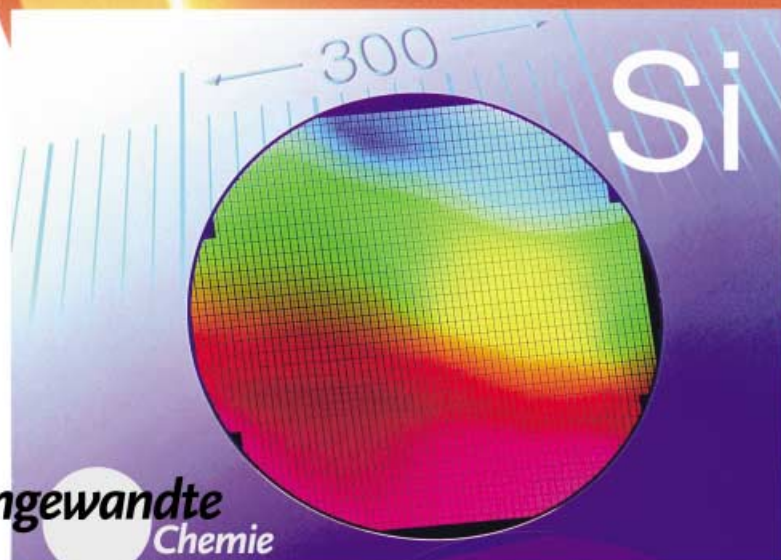
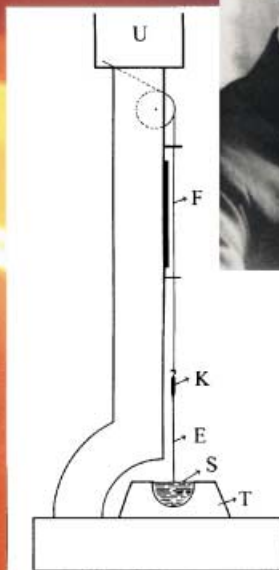
Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: ein Meilenstein auf dem Weg in die Gigabit-Ära

Jürgen Evers,* Peter Klüfers, Rudolf Staudigl* und Peter Stallhofer

Professor Heinrich Nöth zum 75. Geburtstag gewidmet.

Stichwörter:

Czochralski, Jan ·
Defekt-Engineering ·
Kristallwachstum ·
Mikroelektronik ·
Silicium



Angewandte
Chemie

Der schnelle Wandel in Industrie, Wissenschaft und Gesellschaft beruht auf der rasanten Entwicklung der Mikroelektronik. Auch das tägliche Leben ist von dieser Entwicklung geprägt: Man denke nur an das Mobiltelefon oder die Chip-Karte. Basismaterial für die Mikroelektronik sind Einkristalle aus Silicium mit hoher Reinheit und nahezu perfektem Kristallbau. Heute werden 95 % der Weltproduktion an einkristallinem Silicium nach dem Verfahren hergestellt, das der Pole Jan Czochralski 1916 entdeckte.

Die Siliciumeinkristalle, die heute produziert werden, sind etwa 2 m lang, haben einen Durchmesser von 300 mm und wiegen 265 kg. Durch Anlegen von Magnetfeldern während des Kristallziehens sind große Fortschritte erzielt worden. Forschung und Entwicklung haben gezeigt, dass neben der weiteren Vergrößerung des Einkristalldurchmessers auch dem Defekt-Engineering, der Beherrschung der vielfältigen temperaturabhängigen Reaktionen von Kristallbaufehlern, entscheidende Bedeutung zukommt.

„... das Verständnis für Technik zu verbreiten ...

Wenn wir erst Reisetagebücher über technische Lande haben, die sich mit Goethes italienischer Reise oder Bismarcks Gedanken und Erinnerungen an Eindrucksfähigkeit messen können, so wird auch das Publikum mit goethisch offenem Auge technische Dinge betrachten, sie vom lieblosen Zweckdienst befreien und die guten Gesetze und Schönheiten ihres Wesens erkennen.“

Wichard von Moellendorff^[13b]

1. Einleitung

Defektarme Einkristallstäbe aus Silicium mit großen Durchmessern nehmen als Basismaterial der Mikroelektronik in der Informations- und Kommunikationstechnologie eine Schlüsselstellung ein. Die Herstellung mikroelektronischer Bauteile auf Siliciumbasis gehört zu den Bereichen der Hochtechnologie, die einem besonderen Zwang zu schneller Innovation ausgesetzt sind. Eine Faustregel von G. E. Moore veranschaulicht das: Alle knapp zwei Jahren verdoppelt sich die Leistungsfähigkeit der elektronischen Bauteile (Mikrochips), während sich ihr Preis halbiert (Moore's Gesetz).^[1] Dieser rasante technologische Fortschritt kann nur dadurch beibehalten werden, dass die elektronischen Bauelemente ständig verkleinert werden und damit mehr Funktionen auf einen Chip aufgebracht werden können. Durch den steigenden Durchmesser der Einkristallscheiben aus Silicium (Wafer) können zudem immer mehr Chips auf einem Wafer untergebracht und somit zeitgleich produziert werden. Dadurch ist es überhaupt erst möglich, die gewaltige Kostendegression pro Mikrochip zu erreichen. 1990 wurde der vorletzte Innovationsschub dieser Entwicklung eingeleitet, der Übergang von Wafern mit 150 mm Durchmesser auf solche mit 200 mm.^[2] Der bisher letzte Schritt, von 200 mm auf 300 mm Durchmesser, wurde seit 1995 vorbereitet und im Dezember 2001 bei Infineon Technologies AG in Dresden umgesetzt. Dafür war ein großer technologischer Sprung

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5863
2. Jan Czochralski (1885–1953)	5864
3. Czochralskis schöpferischer Fehlgriß: Wie zieht man Zinneinkristalle aus einer Schmelze?	5866
4. Herstellung von Siliciumeinkristallen mit 300 mm Durchmesser	5866
5. Zusammenfassung und Ausblick	5875

erforderlich. Seitdem werden auf Wafern mit 300 mm Durchmesser die weltweit am höchsten integrierten

Chips produziert,^[3] demnächst sogar die ersten 1-Gigabit-Chips mit genügend großer Speicherkapazität für ein 25-bändiges Lexikon.

Etwa 95 % der Weltproduktion^[4] an Siliciumeinkristallen wird nach dem Verfahren hergestellt, das der Pole Jan Czochralski 1916 entdeckte und 1918 beschrieb.^[5] Einkristalle, die nach Czochralskis Verfahren aus einem Schmelztiegel gezogen werden, haben das tägliche Leben drastisch verändert: Ob wir mit dem Mobiltelefon kommunizieren, im Supermarkt mit der Chip-Karte bezahlen, die Diebstahlsicherung beim Automobil aktivieren oder – demnächst? – durch biometrische Systeme als Person identifiziert werden: Ohne Mikrochips aus Siliciumeinkristallen wäre dies alles undenkbar!

Dennoch ist es keine leichte Aufgabe, etwas über das Leben Jan Czochralskis oder die Umstände seiner Entdeckung herauszufinden! Selbst im Lesesaal der Bayerischen Staatsbibliothek wird man zu seiner Person nicht so schnell fündig. Freilich, das Czochralski-Verfahren zum Ziehen von Einkristallen führen sie alle an: die Encyclopædia Britannica, die Encyclopædia Americana, auf Englisch, auf Französisch, auf Russisch, auf Italienisch, auf Deutsch. Die neuesten Auflagen der Nachschlagewerke sind meistens mehr als zehn-, manchmal sogar zwanzigbändig, aber man findet keinen Eintrag zu Jan Czochralski selbst. Und die Polen? Auch in der

[*] Prof. Dr. J. Evers, Prof. Dr. P. Klüfers
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Lehrbereich Anorganische Chemie
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77950
E-mail: eve@cup.uni-muenchen.de
Dr. R. Staudigl, Dr. P. Stallhofer
Wacker-Chemie GmbH
Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-6279-1466
E-mail: Rudolf.Staudigl@wacker.com

zwölfbändigen *Wielka Encyklopedia Powszechna* (1962–1969) gibt es keine Eintragung über Jan Czochralski.^[6] Erst im Ergänzungsband von 1970 findet sich eine 17-zeilige Texteintragung, ein Foto sucht man vergeblich.^[6]

Erste biographische Daten über Jan Czochralski und die ungewöhnlichen Umstände der Entdeckung des Kristallziehens sind 1987 von P. E. Tomaszewski von der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Wrocław (Breslau) in einer wenig verbreiteten Zeitschrift auf polnisch publiziert worden.^[7] Weitere biographische Daten lieferten J. Żmija^[8] zwei Jahre später in einer polnischen Zeitschrift sowie P. E. Tomaszewski 1998, 2002 und 2003.^[9–11]

2. Jan Czochralski (1885–1953)

Jan Czochralski (Abbildung 1) wurde am 23. Oktober 1885 als achtes Kind einer Handwerkerfamilie in Kcynia im heutigen Polen geboren. Kcynia liegt ein wenig nördlich der Verbindungslinie zwischen Berlin und Warschau, knapp 300 km von beiden Metropolen entfernt. Die Region Bydgoszcz (Bromberg) mit Czochralskis Geburtsort Kcynia wurde während der drei Polnischen Teilungen (1772–1795) von Preußen annektiert und 1871 ins Deutsche Reich eingegliedert. Erst mit dem Versailler Vertrag wurde Czochralskis Heimat 1919 wieder polnisch. Jan Czochralski wuchs also in deutscher Umgebung auf. Er interessierte sich schon während der Schulzeit für Chemie, verließ aber das Lehrerseminar in Kcynia ohne Abschlusszeugnis. Daher konnte er zunächst nur in einer Drogerie in Krotoszyn, in der Nähe seines Heimatortes, chemisch arbeiten. Dort wurde es ihm bald zu eng, und um 1904 zog er nach Berlin. In einer Apotheke in Altglienicke, die von einem promovierten Chemiker und Apotheker geleitet wurde, verbesserte er zielstrebig seine Kenntnisse der Chemie und der Drogerie. Bei Analysen von Metallen, Erzen, Ölen und Fetten unter fachkundiger Anleitung zeichnete er sich durch Fleiß, Talent und Genauigkeit aus. 1906 arbeitete er im analytischen Labor der Chemischen Fabrik Kunheim in Niederschöneweide bei Berlin-Köpenick und wechselte 1907 zur Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft (AEG), zunächst ins Labor des Kabelwerks Oberspree in Oberschöneweide, dann in andere Laboratorien.^[7]

Czochralski hörte neben seiner beruflichen Tätigkeit seit 1905 Chemie-Vorlesungen an der Technischen Hochschule in



Abbildung 1. Jan Czochralski in Berlin, um 1907.^[9] (Mit freundlicher Genehmigung von Dr. P. E. Tomaszewski)

Berlin-Charlottenburg, der heutigen Technischen Universität Berlin, und erhielt dort um 1910 in externer Prüfung den Titel Diplom-Ingenieur für Chemie.^[7] Im gleichen Jahr heiratete er die holländische Pianistin M. Haase.^[8] Er hatte großes Interesse an Musik und Literatur, schrieb Gedichte und soll Vorlesungen über Kunst und Literatur gehört haben.^[7,9]

Von 1911 bis 1914 war Czochralski im Metall-Laboratorium der AEG Assistent bei Wichard von Moellendorff (Abbildung 2),^[12] einem Metallwissenschaftler, leitendem Techniker^[13] und Direktionsassistent^[14] der AEG. Von Moellendorff war eine einflussreiche Persönlichkeit: Er arbeitete in einem aus Wissenschaft, Wirtschaft und Politik aufgespannten Feld. Später war er Unterstaatssekretär im Reichswirtschaftsministerium, wurde zum Professor für Nationalökonomie berufen, danach zum Direktor des staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin-Dahlem (der heutigen Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, BAM) und des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Metallforschung. Er war Aufsichtsratsmitglied des S. Fischer Verlags, der IG Farben-



Jürgen Evers, geboren 1941 in Dortmund, promovierte 1974 über die Reinstdarstellung von Erdalkalimetallen und ihren Siliciden bei A. Weiß an der LMU München. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der ETH Zürich (1975) habilitierte er 1982 an der LMU in Anorganischer Chemie (Hochdruck-Untersuchungen an Siliciden), erhielt 1985 ein Heisenberg-Stipendium und ist seit 1994 außerplanmäßiger Professor. Sein Forschungsgebiet sind Zintl-Phasen bei hohen Drücken. Er kann selbst Silicium-Einkristalle ziehen, allerdings „nur“ von Hand gesteuert, mit 12 statt 300 mm Durchmesser...!



Rudolf Staudigl, geboren 1954 in Neufahrn bei Freising, studierte Chemie an der LMU München und promovierte bei H. Nöth über Reaktionsmechanismen von Borverbindungen. 1981 ging er als DFG-Stipendiat zu W. N. Lipscomb an die Harvard University, wo er quantenchemische Berechnungen durchführte. 1983 wechselte er zu Wacker-Siltronic, um sich u. a. mit der Kristallzucht von GaAs zu befassen. 1990–1993 war er Präsident der amerikanischen Tochtergesellschaft zur Herstellung von Reinstsilicium-Wafern. Seit 1995 ist er Mitglied der Konzerngeschäftsführung der Wacker-Chemie.

industrie und der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft AG (seit 1928: Metall-Gesellschaft AG). Von 1912 bis 1916 veröffentlichte er kulturkritische Aufsätze, in denen er vor den Folgen einer vom Profitstreben bestimmten Wirtschaft warnte und seine Ideen einer dem Gemeinwohl verpflichteten Wirtschaftsordnung darlegte.



Abbildung 2. Der Metallwissenschaftler, Wirtschaftstheoretiker und Politiker Wichard von Moellendorff.^[15] (Mit freundlicher Genehmigung der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung).

Von Moellendorff interessierte sich in seinen materialwissenschaftlichen Untersuchungen besonders für die in der Elektrotechnik wichtigen Metalle Kupfer und Aluminium. Er erkannte auch die Probleme des „Reingehaltes und der kleinen Verunreinigungen“,^[16] denn die AEG war ein innovatives Unternehmen, das Forschung und Entwicklung förderte und neue Erkenntnisse schnell in Technologien umsetzte.^[13] Mit dieser Forschung weckte von Moellendorff bei seinem Assistenten Czochralski, der bisher weitgehend analytisch-chemisch gearbeitet hatte, das Interesse an Metallkunde und Kristallographie. 1913 erschien eine gemeinsame Publikation über „technologische Schlüsse aus der Kristallographie der Metalle“.^[17] Darin zeigten die Autoren unter anderem, dass es erstmals möglich war, „durch Ausschälen aus grobkristallinen Guss-Stücken... Kristallindividuen bis zu Fingergröße zu erhalten.“^[18]

Von Moellendorff wurde schon als Student mit der Industriellenfamilie Rathenau bekannt gemacht. Emil Rathenau war seit 1887 Generaldirektor, sein Sohn Walther (Abbildung 3), promovierter Physiker, seit 1903 Mitglied des Vorstands der AEG. Von Moellendorff wurde nach dem Diplomexamen 1906 im Kabelwerk Oberspree der AEG angestellt. Er baute dann das Metall-Laboratorium auf,^[14] das



Abbildung 3. Der Wissenschaftler, Industrielle und Politiker Walther Rathenau als Student, um 1890.^[20] Bei dem Gefäß, das rechts auf dem Schreibtisch steht, handelt es sich um ein Tintenfass in zeitgemäßer Form.^[21] (Mit freundlicher Genehmigung des S. Fischer Verlags)

eine „mechanische, eine chemische und eine mikroskopische Station“ für „zentralisierte Kontrolle und für Forschungsarbeiten“ erhielt,^[16] und wurde bald Leitender Techniker. Von Moellendorff war von Walther Rathenau^[14] beeindruckt. Zwischen beiden entwickelte sich bald ein freundschaftliches Verhältnis, sodass Walther Rathenau in von Moellendorff „die stärksten Hoffnungen setzte“.^[14] 1914 regten sie die Gründung der Kriegsrohstoffabteilung an,^[12] die ins Kriegsministerium eingeordnet wurde. Von 1914 bis 1915 war Rathenau der Leiter dieser neuen Behörde,^[19] und er stellte von Moellendorff als einen der ersten Mitarbeiter ein.^[14] Mit von Moellendorffs Wechsel in die „Regierungssphäre“^[14] war Czochralskis Assistententätigkeit beendet, und er konnte im Metall-Laboratorium, das er später leitete, mit eigener Forschung beginnen.

1917 ging es für Czochralski steil aufwärts. Er wechselte von der AEG zur Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft AG nach Frankfurt am Main, bei der von Moellendorff 1918 wirtschaftswissenschaftlicher Beirat^[14] und ab 1919 Aufsichtsratsmitglied war.^[12] Czochralski verband dort als Leiter des Metall-Laboratoriums großartige Forschung mit ökonomischem Nutzen. Mit einigen befreundeten Wissenschaftlern gründete er 1919 die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde. Deren Präsident war er von 1925 an, bis er 1929 zum Professor an der chemischen Fakultät der Technischen Universität in Warschau berufen wurde. Bald richtete er dort ein Department für Metallurgie und Metallwissenschaft ein. Er erhielt sogar ein eigenes Forschungsinstitut: ein bemerkenswerter Aufstieg für einen Handwerkersohn ohne regulären Schulabschluss!

Das erfolgreiche Wirken Czochralskis in Industrie und Wissenschaft in seinem Geburtsland Deutschland hatte ihm in seinem Heimatland Polen hohe Anerkennung eingetragen, doch der Zweite Weltkrieg leitete seinen Sturz ein. Der deutsche Einmarsch in Polen 1939 führte schließlich zum völligen Erliegen seiner Forschung in Warschau. Auf Wunsch der Mitarbeiter richtete er im Institut eine Werkstatt ein, die Ersatzteile für die Deutschen, aber auch für die polnische Selbstverwaltung im besetzten Warschau herstellte. Das

brachte vielen Bedrängten materielle Existenzsicherung und Schutz vor willkürlichen Übergriffen der Besitzer, da entsprechende Ausweis-papiere ausgestellt wurden. Czochralski unterstützte aktiv die polnische Untergrundarmee und half vielen Bedürftigen im Warschauer Ghetto. Nach dem Krieg verdächtigte ihn der Senat der Technischen Universität Warschau dennoch der Kollaboration mit den Deutschen und schloss ihn 1945 von der Universität aus.^[7,9] Verbittert kehrte er in seinen Heimatort Kcynia zurück, brachte seine Apotheken- und Drogerie-Kenntnisse ein und gründete 1946 die kleine Firma BION für Kosmetika und Haushaltschemikalien. Er starb am 22. April 1953 in Posen im Alter von 68 Jahren und wurde in Kcynia begraben.^[7,9] Die ganze Tragik seines stets aktiven Lebens offenbart sich in der Tatsache, dass in der 2001 veröffentlichten Liste Schweizer Bankkonten mit Vermögenswerten, die vor oder während des Zweiten Weltkriegs zwar hinterlegt, aber später nicht abgehoben wurden, auch ein „Czochralski, Jan [Poland]“ aufgeführt ist.^[22] Detaillierte Auskünfte erteilen Schweizer Banken jedoch nur Personen mit zugelassenem Anspruch.

Walther Rathenau, Wichard von Moellendorff und Jan Czochralski verbindet, dass sie an den tragischen Zeitumständen scheiterten: Walther Rathenau, seit Februar 1922 Reichsaußenminister, wurde im Juni des gleichen Jahres von zwei rechtsradikalen Offizieren erschossen.^[19] Von Moellendorff beging vier Jahre nach der Machtübernahme durch die Nationalsozialisten und dem Freitod seiner jüdischen zweiten Frau Selbstmord.^[12]

Seine erste Publikation verfasste Czochralski 1913 bei der AEG zusammen mit Wichard von Moellendorff über technologische Aspekte der Kristallographie der Metalle,^[17] seine letzte Publikation erschien 1940 im „Schweizer Archiv für angewandte Wissenschaft und Technik“ zur Grundlagenforschung an Aluminium^[23] – das erste europäische Aluminium-Werk in Neuhausen am Rheinfall (Schweiz), in dem einst auch Walther Rathenau als Technischer Beamter gearbeitet hatte, war gerade 50 Jahre alt. In den 27 Jahren dazwischen verfasste Czochralski 101 metallkundliche Publikationen,^[7] von denen 70 in den Chemical Abstracts eingetragen sind. Sein Lehrbuch „Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis“ erschien 1924 im Julius-Springer-Verlag und wurde in mehrere Sprachen übersetzt.^[24]

Nach seinem Ausschluss von der Warschauer Technischen Universität geriet Jan Czochralski unter dem kommunistischen Regime zunächst in Vergessenheit. Größere Anerkennung fand er erst wieder nach seinem Tod. Siebzig Jahre nach der Entdeckung des Kristallziehens wurde ihm 1986 das X. European Crystallographic Meeting in Wrocław gewidmet.^[7] Heute zählt Jan Czochralski zu den angesehensten polnischen Naturwissenschaftlern: Die Polnische Physikalische Gesellschaft hat eine Liste von 14 herausragenden Naturwissenschaftlern/innen zusammengestellt,^[25] die in Polen geboren wurden: Neben Maria Skłodowska-Curie, Walther Nernst, Otto Stern und Albert Michelson ist auch Jan Czochralski aufgeführt. Anlässlich Czochralskis 50. Todestages hielt die Polnische Gesellschaft für Kristallzucht Ende April 2003 in Toruń und Kcynia ein internationales Symposium ab.^[26]

3. Czochralskis schöpferischer Fehlgriff: Wie zieht man Zinneinkristalle aus einer Schmelze?

Seine berühmte Entdeckung machte Czochralski bei der AEG in Berlin.^[5] Die Veröffentlichung darüber reichte er im August 1916 bei der Zeitschrift für Physikalische Chemie ein. Sie erschien im Februar-Heft 1917, wurde aber erst im Band 92 von 1918 eingeordnet. Die Ergebnisse seiner Entdeckung hat er 1917 auch kurz im April-Heft der Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure mitgeteilt.^[27] Im Nachhinein überrascht es, dass Czochralski diese grundlegende Entdeckung bei einem schöpferischen Fehlgriff gelang!

Recherchen von P. E. Tomaszewski^[7,9-11] zufolge beschäftigte sich Czochralski mit der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen. Abends hatte er einen misslungenen Versuch mit einer Zinnschmelze abgebrochen. Er stellte den gefüllten heißen Schmelztiegel zum Abkühlen vorsichtig am Rand des Schreibtischs beiseite und begann, Notizen in das Laborjournal einzutragen. Die damals dazu erforderlichen Utensilien – Schreibfeder und Tintenfass – befanden sich auf dem Schreibtisch. Dann unterlief ihm, wie Czochralski neun Jahre später feststellte, „ein merkwürdiger Zufall“.^[18] Er war wohl ganz auf die Notizen fixiert und tauchte, in Gedanken versunken, seine Schreibfeder ein: aber nicht in das Tintenfass, sondern in den Tiegel mit flüssigem Zinn! Erschreckt zog er schnell den Arm hoch und bemerkte, dass ein langer, dünner Faden an der Spitze der Schreibfeder hing.^[7,9-11] Es war, wie sich durch Ätzen in Säure herausstellte, der erste nach dem Czochralski-Verfahren aus einem Tiegel gezogene Einkristall! In der kapillarähnlichen Verengung an der Spitze der stählernen Schreibfeder hatte sich beim Herausziehen einkristallines Zinn abgeschieden. Dieser dünne Einkristall wirkte als Impfling, an den sich dann weitere Zinn-Atome aus der Schmelze anlagerten.

Abbildung 4 zeigt die nach heutigen Ansprüchen schlichte Apparatur, mit der Jan Czochralski 1916 seine Entdeckung reproduzierbar machte – „mit Leichtigkeit“, wie er später selbst feststellte.^[24] In dieser Apparatur stellte er Einkristalle aus Zinn, Blei und Zink her. Mit der ersten Czochralski-Apparatur wurden Zinneinkristalle von 15 cm Länge, etwa 1 mm Durchmesser und etwa 1 g Masse gezogen.

4. Herstellung von Siliciumeinkristallen mit 300 mm Durchmesser

4.1. Rückblick

Etwa 95 % der Weltproduktion an Siliciumeinkristallen werden nach dem Czochralski(CZ)-Verfahren hergestellt.^[4] Interessant ist, wie stark der Durchmesser der Siliciumeinkristalle in den letzten drei Jahrzehnten vergrößert wurde. Einer der Autoren (J.E.) hat Anfang der Siebziger Jahre auf einer Siemens-VZA-3-Ziehanlage Siliciumeinkristalle mit 12 mm Durchmesser hergestellt – damals noch von Hand gesteuert. Die Industrie war zu diesem Zeitpunkt schon bei 50 mm Durchmesser, 1980 waren es 100 mm, 1995 200 mm und seit 2001/2002 sind es 300 mm Durchmesser. Entscheidenden Anteil an der erheblichen Weiterentwicklung der

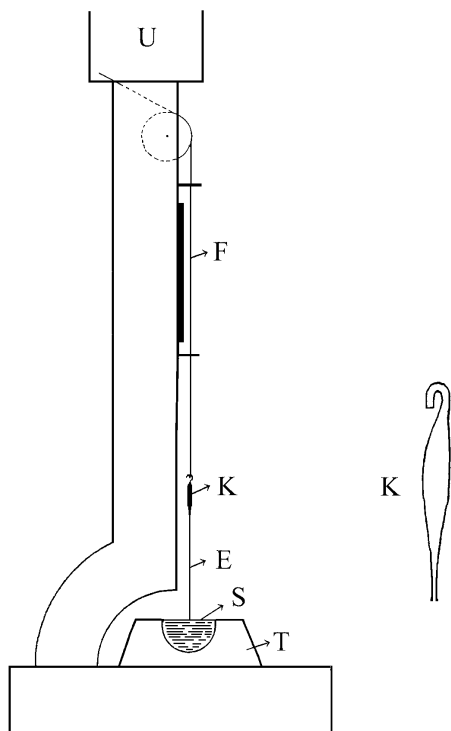


Abbildung 4. Czochralskis Kristallziehapparat von 1916: Mit einem Uhrwerk (U) wird über einen Faden (F) der Einkristall (E) an einer Kapillare (K) aus der Schmelze (S) im Tiegel (T) gezogen. Die Kapillare (K) ist rechts sechsmal vergrößert gezeigt. (Schema nach J. Czochralski).^[9]

Technologie hatte die Firma Wacker-Chemie GmbH in Burghausen. Sie liefert auch die Wafer mit 300 mm Durchmesser, auf denen bei Infineon Mikrochips hergestellt werden. Wacker ist einer der führenden Hersteller, der die 300-mm-Technologie anwendet, und der einzige Produzent von 300-mm-Wafern außerhalb Japans,^[28] wo die Shin-Etsu-Group und die Firma Sumco marktführend sind.

4.2. Industrielle Zucht von Siliciumeinkristallen mit 300 mm Durchmesser

In Abbildung 5 sieht man einen abgekühlten Siliciumeinkristall von etwa 2 m Länge mit 300 mm Durchmesser und 265 kg Masse, der nach dem CZ-Verfahren produziert wurde. Oben befindet sich der dünne Impfling, der zu Beginn des Ziehens in den Tiegel mit flüssigen Silicium eingetaucht und dann, wie bei Jan Czochralski anno 1916, wieder herausgezogen wird – allerdings nicht ruckartig, sondern langsam.

Abbildung 6 zeigt ein Schema einer CZ-Ziehanlage, in der Siliciumeinkristalle mit 300 mm Durchmesser produziert werden.^[29] Die Gesamthöhe beträgt etwa 15 m, deswegen ist der obere Teil der Ziehvorrichtung verkürzt dargestellt. Den Quarztiegel (4), aus dem der Einkristall (3) an einem dünnen Impfling (2) bei etwa 1420 °C aus der Schmelze (1) gezogen wird, stützt ein Graphittiegel (5), weil Quarz bei



Abbildung 5. Ein Siliciumeinkristall von etwa 2 m Länge, 300 mm Durchmesser und 265 kg Masse, der nach dem CZ-Verfahren gezogen wurde. (Foto: Wacker-Chemie)

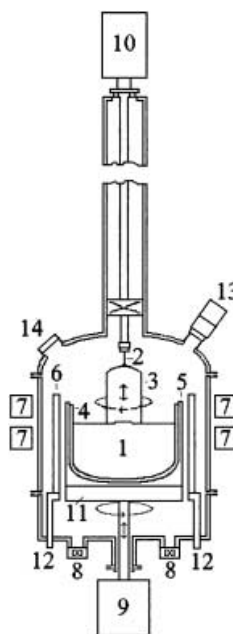


Abbildung 6. Schema einer CZ-Kristallziehanlage für 300-mm-Siliciumeinkristalle. Die Gesamthöhe der Ziehanlage beträgt etwa 15 m, deswegen ist der obere Teil der Ziehvorrichtung verkürzt dargestellt. (Schema nach B. Altekruiger und M. Gier.^[29] 1 Schmelze, 2 Impfling, 3 Einkristall, 4 Quarztiegel, 5 Graphittiegel, 6 Heizelemente, 7 Magnetspulen, 8 Argonauslass, 9 Schub- und Drehvorrichtung für den Tiegel, 10 Zieh- und Drehvorrichtung für den Kristall, 11 Tiegelhalterung, 12 Stromdurchführungen für Heizelemente, 13 Optischer Sensor, 14 Schauglas).

diesen Temperaturen erweicht. Quarztiegel und Siliciumeinkristall sind gegenläufig zueinander drehbar und können jeweils nach oben und unten verschoben werden. An der

Ofenkammer können außen Magnetspulen (7) angebracht werden, sodass die Einkristalle auch unter Einwirkung eines Magnetfeldes aus der Schmelze ziehbar sind. Die Ofenkammer kann hochvakuumdicht verschlossen werden, ist aber während des Prozesses mit Argon als Schutzgas gefüllt. Mithilfe eines optischen Sensors (13) lässt sich der Prozess direkt überwachen und steuern.

Die sechs Schritte der CZ-Zucht eines Siliciumeinkristalls sind in Abbildung 7 gezeigt. Polykristallines Reinstsilicium wird unter 10–200 mbar Reinstargon auf eine Temperatur knapp oberhalb der Schmelztemperatur von Silicium (1414 °C)^[30,31] erhitzt (Abbildung 7a). Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts in der Schmelze (Abbildung 7b) wird der dünne Silicium-Impfkristall (3–5 mm Durchmesser) mit der gewünschten kristallographischen Orientierung (meistens [100]) in die Schmelze eingetaucht (Abbildung 7c).

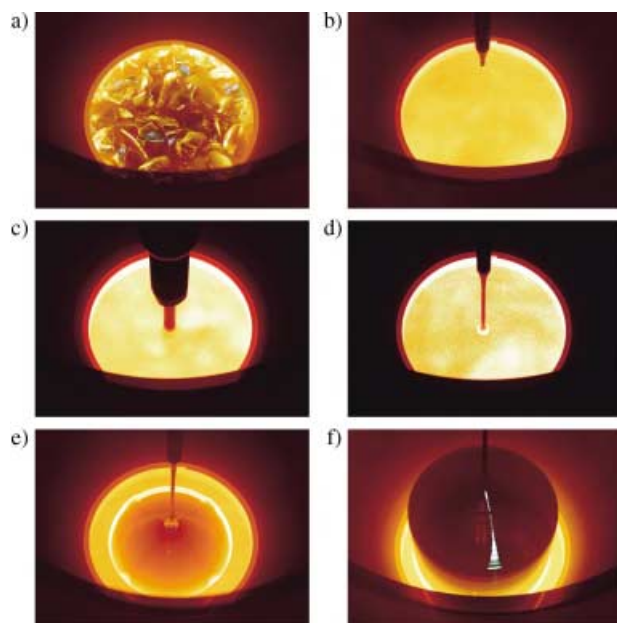


Abbildung 7. Zucht eines Siliciumeinkristalles nach dem CZ-Verfahren: a) Evakuieren und Aufheizen des polykristallinen Siliciums („Pumping“), b) Einstellen der Temperatur der Siliciumsschmelze auf knapp über 1414 °C („Melting“), c) Eintauchen des dünnen Silicium-Impfkristalls in die homogenen Siliciumsschmelze („Dipping“), d) Beginn der Kristallisation an einem Hals aus dem Impfling („Necking“), e) Einstellen der Schulter des gewünschten Einkristalldurchmessers („Shoulder“). An der hellen heißen Randzone sind vier Stellen erkennbar, die das Muster der vierzähligen Ziehachse [100] abbilden. f) Zucht des Einkristalls mit konstantem Durchmesser über mehrere Tage („Body“). (Fotos: Wacker-Chemie)

Geringfügiges Abkühlen leitet die Kristallisation eines dünnen Halses am Silicium-Impfling ein („Necking“, Abbildung 7d). Zunächst wird mit einer hohen Kristallisationsgeschwindigkeit gezogen (einige Millimeter pro Minute). Wegen der hohen Wachstumsgeschwindigkeit können sich eindimensionale Kristallbaufehler (Versetzungen, „dislocations“) nicht mehr ausbreiten, weil ihr diffusionskontrolliertes Wachstum in [100]-Richtung nicht schnell genug ist. Sie „wachsen“ zur Seite „aus“ und enden an der Oberfläche des

dünnen Halses (das Wandern von Versetzungen wird in Abschnitt 4.6. ausführlich erläutert). So entsteht nach einigen Zentimetern versetzungsreies Silicium („dislocation-free Si“, „DF-Si“).^[32] Durch weitere Senkung der Temperatur wird nun der Durchmesser vergrößert. Anschließend wird beim gewünschten Durchmesser das Dickenwachstum gebremst und der Kristall wird „umgebogen“ („Shoulder“). In Abbildung 7e sind an der heißen, hellen Randzone des Einkristalls vier Stellen erkennbar, die das Muster der vierzähligen Ziehachse [100] abbilden. Danach beginnt der Hauptprozess: das Ziehen des Siliciumeinkristalls mit konstantem Durchmesser aus der Schmelze (Abbildung 7f). Für den in Abbildung 5 gezeigten 300-mm-Einkristall mit etwa 2 m Länge dauert der gesamte Prozess 3 bis 4,5 Tage. Die Ziehgeschwindigkeit beträgt im zylindrischen Teil je nach den gewünschten Kristalleigenschaften und der geplanten Anwendung 0,4–1,2 mm min⁻¹. Dabei müssen die Prozessparameter während des Ziehens ständig angepasst werden, weil die Masse der Siliciumsschmelze von anfangs 300 kg auf 35 kg abnimmt. B. Altekruiger und M. Gier haben die Technologie des CZ-Ziehens von 300-mm-Siliciumeinkristallen ausführlich beschrieben.^[29]

Für den Übergang von 200-mm- zu 300-mm-Einkristallen war ein großer technologischer Sprung erforderlich.^[33] Zunächst musste die Einwaage an polykristallinem Silicium von 110 kg auf 300 kg gesteigert werden; der Durchmesser des Quarztiegels musste deshalb von 60 auf 80 cm vergrößert werden. Die Verdreifachung der Siliciumeinwaage bei der Kristallzucht erforderte sogar eine Neukonstruktion der Ziehanlagen. Um den bisherigen Ansprüchen an die Achsgenauigkeit der Ziehvorrichtung gerecht zu werden und jegliche Schwingungen während der Kristallzucht auszuschließen, wurde die Säulen-Hydraulik der Ziehvorrichtungen durch eine Dreisäulen-Hydraulik ersetzt.^[34] Abbildung 8 zeigt die CZ-Kristallziehvorrichtung EKZ 3000/400 der CGS-Crystal Growing Systems GmbH für Tiegeldurchmesser bis 102 cm und maximal 600 kg Siliciumsschmelze.^[35]

4.3. Technische Probleme

Bei der Zucht von 300-mm-Einkristallen aus Tiegeln mit bis zu 300 kg Siliciumsschmelze treten zwei gravierende Probleme auf: Zum einen benötigt man wegen der hohen Belastung durch die lange Prozessdauer extrem saubere und blasenfreie Quarztiegel, zum anderen muss die Wärmebilanz und damit die Temperaturverteilung in den großen Siliciumsschmelzen genau kontrolliert werden, weil turbulente Strömungen im gesamten Schmelzvolumen auftreten. Diese Strömungen beeinträchtigen das Einkristallziehen stark und erschweren die homogene Temperaturverteilung im Kristall während des Abkühlens wegen der großen Kristalldurchmesser und -massen.

Die maximalen Ziehgeschwindigkeiten sind geringer als bei 200-mm-Kristallen, da beim Erstarren latente Wärme freigesetzt wird (Betrag: $1,8 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$)^[36], Erstarrungsenthalpie $\Delta H = -50,21 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[37] Entsprechend dem Verhältnis der Oberflächen ist diese Wärme an der Kristallisationsfront für Siliciumeinkristalle mit 300 mm Durchmesser



Abbildung 8. CZ-Kristallziehmaschine für Tiegeldurchmesser bis 102 cm und maximal 600 kg Siliciumschmelze.^[35] (Mit freundlicher Genehmigung der CGS – Crystal Growing Systems GmbH)

2.25-mal so groß wie für solche mit 200 mm Durchmesser. Die Wärme entsteht im Zentrum des Tiegels und muss abgeführt werden. Gleichzeitig muss die Schmelze am Übergang Kristallrand/Schmelze kälter sein als in größerer Entfernung vom Kristall, sonst wächst dieser nicht rund. Ausserdem wird der axiale Temperaturgradient über den Kristall verändert.^[33]

Wegen der geringeren Ziehgeschwindigkeit für 300-mm-Einkristalle und der größeren Einwaage verdoppelt sich die Zeit, in der der Quarztiegel mit der Siliciumschmelze in Kontakt ist. Das verursacht Korrosionserscheinungen: Im Extremfall werden SiO_2 -Partikel in die Siliciumschmelze freigesetzt, die zu Versetzungen im Siliciumkristall führen können. Andererseits führt die Reaktion von Quarz mit flüssigem Silicium^[38] entsprechend der Gleichung (1)



zur gewünschten Dotierung der Schmelze mit Sauerstoff. Der Sauerstoff gelangt durch Konvektion und Diffusion an die Grenzfläche Schmelze-Gas, wo er als SiO in die Gasphase übergeht, im Reinstargon-Strom weggeblasen und mit dem Abgas abgepumpt wird. Ein Teil des Sauerstoffs in der Schmelze wird an die Grenzfläche Schmelze-Einkristall transportiert und in das Kristallgitter eingebaut, was zur Sauerstoffdotierung der Kristalle führt. In den funktionsfähigen Wafern ist eine Sauerstoffdotierung N_{O} von 4×10^{17} bis etwa 7×10^{17} Sauerstoffatomen pro cm^3 gewünscht (im Folgenden $N_{\text{O}} [\text{cm}^{-3}]$), je nach Anwendung und Prozessführung bei der Chipherstellung. Mit einer Dichte von 2.329 g cm^{-3} und einer Molmasse von $28.08553 \text{ g mol}^{-1}$ ^[37] für Silicium erhält man 5×10^{22} Siliciumatome pro cm^3 . Eine Sauerstoffdotierung $N_{\text{O}} = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ^[38] entspricht daher

0.001 Atom-% bzw. 10 ppma Sauerstoffatomen (ppma: Atome pro Million). Um diese Sauerstoffdotierung einhalten zu können, ist es erforderlich, dass 99% des Sauerstoffs, der bei der Tiegelkorrosion in die Siliciumschmelze eingetragen wird, an die Grenzfläche Schmelze-Gas diffundiert und als gasförmiges SiO entfernt wird. Nur etwa 1% des Sauerstoffs darf in den Einkristall eingebaut werden^[38,39] – diese Menge muss aber sehr genau eingehalten werden.

4.4. Magnetische CZ-Verfahren (MCZ)

Die hohen Anforderungen an die Sauerstoffkontrolle bei den großen Schmelzvolumina, Tiegeloberflächen und den geänderten Verhältnissen von Grenzfläche Schmelze-Gas zu Kristallquerschnitt konnten von der konventionellen CZ-Zucht nicht mehr erfüllt werden. Ebenso gab es für bestimmte Prozessbedingungen Probleme mit der genauen Temperaturkontrolle in einem Schmelzvolumen, das dreimal so groß war wie bei der 200-mm-Technologie. Einfaches mechanisches Drehen (Beispiel: Der Tiegel dreht sich mit 5 Umdrehungen pro Minute, der Einkristall gegenläufig mit 15 Umdrehungen pro Minute) kann die Temperaturstabilität nicht immer gewährleisten, die für gute Einkristallqualität erforderlich ist: Die Konvektion wird bei hohem Schmelzvolumen instabil und geht in turbulente Strömungen über.

Besser als mit mechanischen Kräften lassen sich turbulente Strömungen in der Schmelze elektromagnetisch dämpfen^[40] oder durch die bei Wacker entwickelten dynamischen Magnetfelder aktiv antreiben. Das Magnetfeld hat den Namen dieser Ziehverfahren geprägt: magnetische CZ-Verfahren (MCZ). Im Gegensatz zu kristallinem Silicium (bei Raumtemperatur) ist flüssiges Silicium ein guter elektrischer Leiter. Nach dem elektrodynamischen Elementargesetz^[41] werden von einem ruhenden Magnetfeld („Cusp-“^[42–44] oder horizontale Magnetfelder) auf bewegte Ladungen Lorentz-Kräfte ausgeübt, die auf dem Magnetfeldvektor und dem Geschwindigkeitsvektor im Sinne einer Rechtsschraube senkrecht stehen. Bei orthogonaler Anordnung beider Vektoren sind die Lorentz-Kräfte in der Siliciumschmelze am stärksten.

Abbildung 9 zeigt die Anordnung der Magnetspulen für drei Varianten des MCZ-Verfahrens mit statischen Feldern: Das Magnetfeld kann transversal durch zwei horizontale Ringspulen erzeugt werden (HMCZ, Abbildung 9a). Die Magnetfeldlinien verlaufen senkrecht zur Ziehrichtung des Kristalls. Bei der zweiten Variante (Abbildung 9b) ist die Ringspule axial angeordnet und erzeugt ein axiales Magnetfeld. Bei der dritten Variante (Abbildung 9c) bauen zwei koaxiale, symmetrisch zur Grenzfläche Schmelze-Kristall angeordnete Ringspulen, in denen die elektrischen Ströme in entgegengesetzter Richtung fließen, ein Cusp-Magnetfeld auf. Die gegeneinander geschalteten Ringspulen erzeugen das Cusp-Magnetfeld, das im Zentrum der Grenzfläche Schmelze-Kristall die Magnetfeldstärke null hat. In jede andere Richtung steigt die Feldstärke jedoch stark an.

Bei systematischen Untersuchungen in MCZ-Anlagen hat sich gezeigt, dass mit Cusp-Magnetfeldern der Sauerstofftransport durch Konvektion reduziert und damit niedrigere Sauerstoffkonzentrationen eingestellt werden können.^[39]

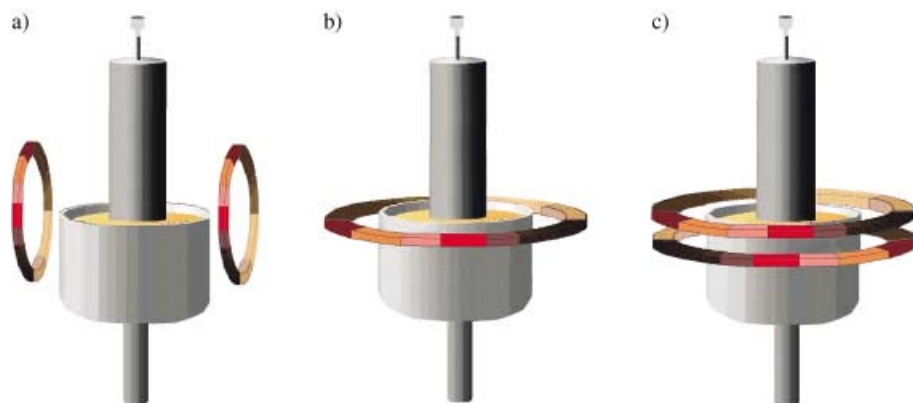


Abbildung 9. Anordnung der Magnetspulen für das magnetische CZ-Verfahren mit statischen Feldern: a) horizontales, b) axiales, c) Cusp-Magnetfeld. Zur Erzeugung des Cusp-Magnetfeldes müssen die Ströme in den beiden Spulen gegenläufig fließen.

Gleichzeitig werden turbulente Fluktuationen unterdrückt.^[45] Dabei lassen sich durch supraleitende Magnete mit Cusp-Geometrie Felder bis zu 3000 G am Tiegelrand erzeugen, deren Feldstärke an der Wachstumsfront praktisch null beträgt.^[46] Horizontale Felder ermöglichen auch am Kristall diese hohen Feldstärken.

Eine neue Technologie gründet auf den bei Wacker entwickelten dynamischen Magnetfeldern (Wanderfelder, „traveling magnetic fields“: die Kombination von Cusp- mit Wechselstrom-Feldern), die gewünschte Konvektionsmuster in der Schmelze aktiv erzwingen und damit deutlich mehr Einfluss auf die Schmelze nehmen können als passive statische Felder. Je nach Richtung der Wanderfelder lassen sich verschiedene Konvektionsmuster einstellen. Da die Konvektion auch den Wärme- und Sauerstofftransport beeinflusst, ergeben sich Vorteile bei der Stabilisierung des Wachstums und bei der Sauerstoffsteuerung. Außerdem werden für die dynamischen Felder wesentlich geringere Leistungen und weniger Platz benötigt, was in Hinblick auf geringere Herstellungskosten Vorteile bietet. In Abbildung 10 ist schematisch eine MCZ-Anordnung dargestellt, in der dynamische Magnetfelder angewendet werden können.

Die aktive Steuerung der Schmelze durch Wanderfelder beruht auf demselben Prinzip, das auch in Linearmotoren angewandt wird, zum Beispiel im Transrapid. Das Wechselfeld induziert zur Zeit des jeweiligen Feldmaximums an einem bestimmten Ort einen Strom, der mit dem wandernden Feld in Wechselwirkung tritt und so die Schmelze beeinflusst.

4.5. Numerische Simulation des Kristallziehens

Kürzlich ist es gelungen, die Sauerstoffdiffusion und die Temperaturverteilung in der Siliciumschmelze im Quarztiegel einer MCZ-Anlage mit Cusp-Magnetfeldern numerisch zu simulieren.^[39] Abbildung 11 zeigt schematisch das Modell für eine Berechnung^[39] der Sauerstoffatomdichte N_O an drei Stellen: in der Siliciumschmelze bei M und im Siliciumkristall bei S und Z. Die beiden Spulen 1 und 2, die das Cusp-Magnetfeld erzeugen, sind parallel zur Grenzfläche Schmelze-Kristall angeordnet (gegenläufige Stromrichtun-

gen, $\otimes$ und $\odot$; Abbildung 11, oben). Auch der Verlauf der Feldlinien des Cusp-Magnetfeldes ist eingezeichnet. Am Boden des Quarztiegels hat das Magnetfeld eine Stärke von 1000 G, am oberen Tiegelrand links und rechts jeweils 500 G. Das Zentrum Z der Grenzfläche Schmelze-Kristall ist magnetfeldfrei. Der Einkristall wurde im Modell wegen des großen Rechenaufwands nur mit 37,5 mm Durchmesser gerechnet ($1/8$ von 300 mm). Entsprechend ist auch der Tiegel mit einem Durchmesser von 75 mm erheblich kleiner als bei der 300-mm-Technologie üblich. Tiegel und Kristall werden gegenläufig gedreht. In der Aufsicht (Abbildung 11, unten) sind zwei weitere Stellen für die Sauerstoffberechnung gezeigt: M in

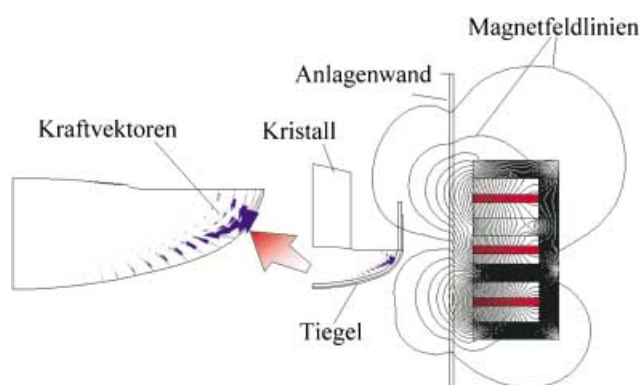


Abbildung 10. Dynamische Felder (Wanderfelder, „traveling magnetic fields“) beim magnetischen CZ-Verfahren. Rechts sind schematisch die Anordnung der Spulen und die Magnetfeldlinien dargestellt. Die Vergrößerung (links) zeigt die resultierenden Kräfte auf die Schmelze. Durch Richtungswechsel des Wanderfeldes kann die Richtung der Kräfte und damit die Strömung der Schmelze umgekehrt werden.

der Mitte zwischen Tiegelrand und Kristalloberfläche, sowie S auf der Kristalloberfläche. Das Magnetfeld geht in die Rechnung als dimensionslose Hartmann-Zahl Ha ein,^[47,48] die in der Magnetohydrodynamik das Strömungsfeld einer elektrisch leitenden Flüssigkeit im Magnetfeld beschreibt.

Abbildung 12 zeigt die Sauerstoffkonzentration in der Schmelze bei M, auf der Kristalloberfläche bei S und im Zentrum der Grenzfläche Schmelze-Kristall bei Z in Abhängigkeit von der Zeit.^[39,47] Links ist das Cusp-Magnetfeld ($Ha = 161$) eingeschaltet, rechts ist es ausgeschaltet ($Ha = 0$). Zwischen $t = 400$ und 600 s (eingeschaltetes Cusp-Magnetfeld) ist $N_O \approx 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei M (Abbildung 12). Die Kurve für M zeigt hier scharfe periodische Signale, die deutlich machen, dass das Cusp-Magnetfeld turbulente aperiodische Fluktuationen unterdrückt.^[45] Die periodischen Oszillationen werden durch konvektive Instabilitäten bewirkt,^[49] wenn in rotierenden Flüssigkeiten dominante, vertikale Temperaturgradienten auftreten.^[50] Schaltet man das Cusp-Magnetfeld aus ($Ha = 0$), so verlieren die Oszillationen im beschriebenen Modell ihre Periodizität. Bei Z (Abbildung 11, oben) liegt

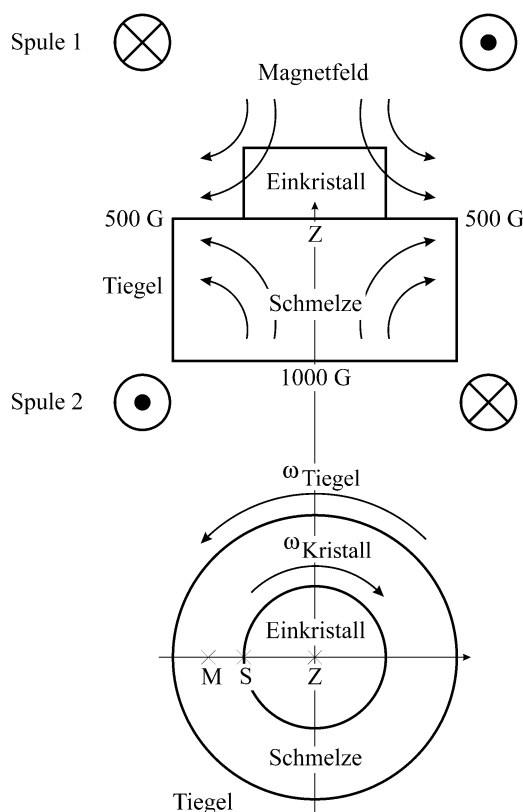


Abbildung 11. Modell für die Berechnung der Sauerstoffkonzentration in der Siliciumschmelze und im Siliciumeinkristall einer MCZ-Anordnung mit statischem Cusp-Magnetfeld. Oben: Seitenansicht, unten: Aufsicht.^[39] Erklärung im Text und in Lit. [47].

praktisch kein Magnetfeld an, daher sind die periodischen Signale für Z (Abbildung 12) entsprechend schwach.

Nach dem Ausschalten des Magnetfeldes bei $t = 625$ s steigt die Kurve M auf $N_O \approx 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ an. Jetzt werden mehr Sauerstoffatome in die Schmelze bei M eingetragen, und gleichzeitig treten starke aperiodische Fluktuationen der Sauerstoffkonzentration auf. Bei eingeschaltetem Cusp-Magnetfeld sind die N_O -Werte etwa 0.3×10^{18} für S, 0.6×10^{18} für Z und $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ für M. Ausschalten des Magnetfelds bewirkt auch für Z und S einen Anstieg der Sauerstoffkonzentration. Mit Cusp-Magnetfeld beträgt N_O für Z ein Drittel und für S sogar nur ein Sechstel von N_O für M ohne Magnetfeld. Durch das Cusp-Magnetfeld wird die Konzentration der Verunreinigung Sauerstoff im CZ-Silicium demnach verringert.

Ein Cusp-Magnetfeld wirkt sich auch sehr günstig auf die Temperaturverteilung in der Siliciumschmelze und an der Grenzfläche zum CZ-Siliciumeinkristall aus.^[45] Obwohl zur Berechnung der Temperaturverteilung ein Hochleistungsrechner der Bayerischen Akademie der Wissenschaften eingesetzt wurde, musste ein Modell mit kleinerem Quarztiegel (Durchmesser 360 mm, Höhe 107 mm), Kristall (Durchmesser 104 mm) und einem Cusp-Magnetfeld von maximal 400 G gewählt

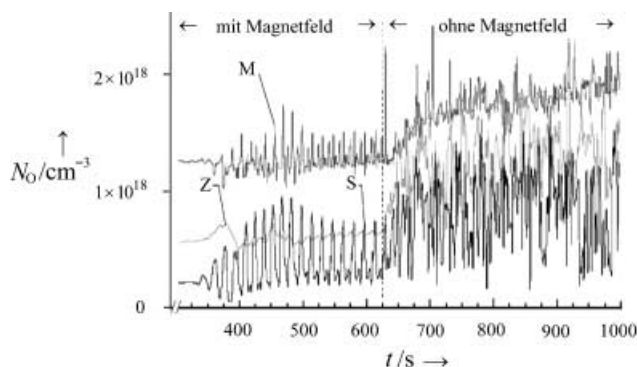


Abbildung 12. Konzentration der Sauerstoffatome N_O in Abhängigkeit von der Zeit t in der Schmelze (M), auf der Kristalloberfläche (S) und im Zentrum der Grenzfläche Schmelze-Kristall (Z) mit und ohne statisches Cusp-Magnetfeld (Abbildung 11).^[39] Erklärung im Text und in Lit. [47].

werden. Zur Berechnung der Temperaturverteilung wurden die gesamte Schmelze und der untere Teil des Einkristalls in ein Raster aus 450 000 Kontrollvolumina zerlegt. In Abbildung 13 ist die gemessene und die berechnete normalisierte Temperaturverteilung (isotherme Linien) in der Schmelze einer MCZ-Anlage abgebildet.^[45,51] Abbildung 13a zeigt links die gemessene und rechts die berechnete Temperatur im Tiegel einer 20-kg-CZ-Siliciumschmelze ohne Magnetfeld, Abbildung 13b mit eingeschaltetem Cusp-Magnetfeld von 400 G. Das Maximum der gemessenen Temperaturdifferenz (ΔT_{max}) ist ohne Magnetfeld 36°C , mit Cusp-Magnetfeld 42°C .^[45] Um eine bessere Vorstellung von der Temperaturverteilung zu erhalten, kann man die normalisierten Isothermen ausgehend von der Schmelztemperatur von Silicium wieder in Temperaturwerte umrechnen.^[51]

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist recht gut: Ohne Magnetfeld ist die Differenz zwischen

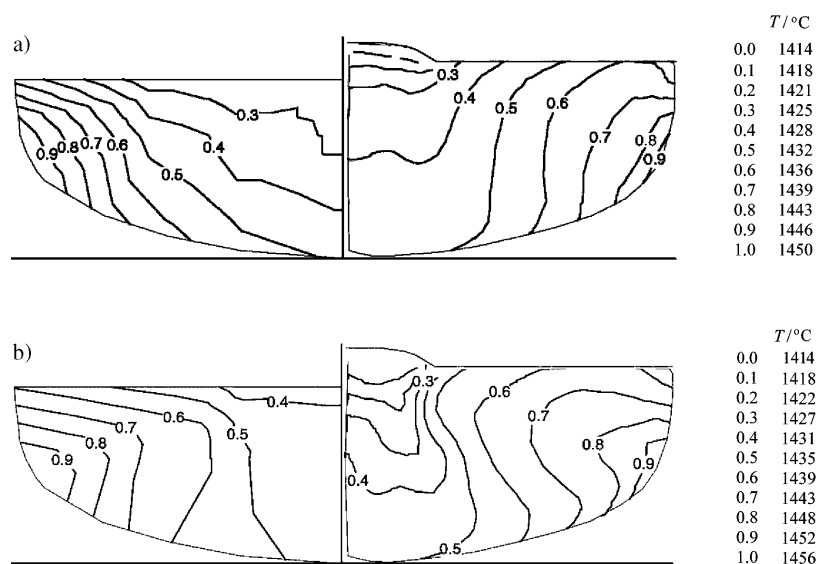


Abbildung 13. Normalisierte Temperaturverteilung einer 20-kg-Siliciumschmelze beim CZ-Verfahren.^[45] Links: gemessene Werte, rechts: berechnete Werte. a) ohne Magnetfeld, b) mit Cusp-Magnetfeld (400 G).^[45] Erklärung im Text und in Lit. [51].

gemessener und berechneter Temperatur maximal 4°C, mit Cusp-Magnetfeld maximal 6°C.^[45] Abbildung 13b macht deutlich, dass das Magnetfeld eine starke Dämpfung des konvektiven Wärmetransports bewirkt und insgesamt eine größere Temperaturdifferenz zwischen Kristall und Tiegelrand besteht als ohne Magnetfeld. Das wird durch Vergleich der experimentellen Isotherme 0.6 in Abbildung 13a und b (links) deutlich. Die Isothermen verlaufen fast senkrecht; es findet wenig Wärmeaustausch durch Konvektion in radialer Richtung statt, da das Cusp-Feld am Tiegelrand die Schmelzbewegung in radialer Richtung, senkrecht zu den Magnetfeldlinien, dämpft.

Die numerische Simulation der Kristallwachstumsvorgänge ist auch ein nützliches Werkzeug, um andere Ofenformen zu untersuchen und damit die Abkühlungsraten und die Defektkinetik zu optimieren. Auch die Korrosion der Quarztiegel durch die Siliciumschmelze bei unterschiedlichen Prozessparametern lässt sich so abschätzen. Durch die Simulation teurer Experimente können die Kosten entscheidend gesenkt werden. Daher kommt Computer-Programmen wie „CrysVUN++“^[52] oder „FEMAG-CZ“^[53] bei der Vergrößerung der Durchmesser von Siliciumeinkristallen über 300 mm hinaus große ökonomische Bedeutung zu.

4.6. Defekte in Siliciumeinkristallen

Von der Fiktion eines Idealkristalls mit dreidimensionaler translationsperiodischer Struktur ist ein Realeinkristall aus Silicium mit 300 mm Durchmesser noch entfernt; hier treten eine ganze Reihe von Abweichungen vom perfekten Kristallbau auf. Diese Defekte können vom Silicium selbst oder durch Verunreinigungen erzeugt werden. Da die Defekte bei hohen Temperaturen beweglich sind, reagieren sie während der mehrere Tage dauernden Abkühlungsphase der großen Siliciumeinkristalle in vielfältiger Weise miteinander. Dabei können neben erwünschten auch unerwünschte Reaktionen eintreten, die schwerwiegende Fehler in den elektrisch aktiven Schaltregionen der Mikrochips erzeugen und großen ökonomischen Schaden anrichten können. Die Defekte werden nach der Dimensionalität ihrer Fehler in Punkt-, Linien-, Flächen- und Volumendefekte eingeteilt.^[54]

Punktdefekte sind Fehler an bestimmten Plätzen im Kristall. Im realen Einkristall können eine Reihe solcher Defekte auftreten. Punktdefekte werden durch das Silicium selbst oder durch Fremdatome erzeugt. Im ersten Fall heißen die Punktdefekte intrinsisch, im zweiten extrinsisch. Ein intrinsischer Punktdefekt kann entweder eine Leerstelle („vacancy“, V_{Si}) auf einem normalen Siliciumplatz sein oder ein Siliciumatom auf einem „Zwischengitterplatz“ („Zwischengitteratom“; „interstitial“, Index i) zwischen regulären Siliciumplätzen. Ein extrinsischer Punktdefekt wird durch ein Fremdatom bei Ersatz eines Siliciumatoms auf einem regulären Platz („substitutional“) hervorgerufen oder durch Besetzung eines „Zwischengitterplatzes“. Das gezielte Einbringen von Fremdatomen auf reguläre Plätze bei der Dotierung von Silicium (n-Dotierung mit Phosphor oder p-Dotierung mit Bor, 10^{17} – 10^{20} Atome pro cm^3) ermöglicht erst die vielfältigen Funktionen der Mikrochips.

Die Zahl der intrinsischen Punktdefekte in Silicium hängt von der Temperatur und den Wachstumsbedingungen der CZ-Zucht ab. Zwischen 700 und 1200°C kann es 10^{15} – 10^{17} Leerstellen pro cm^3 in CZ-Siliciumeinkristallen geben.^[55] Die Besetzung interstitieller Plätze erfolgt in etwas geringerem Ausmaß. Unerwartet ist zunächst, dass in einem bestimmten Bereich eines CZ-Siliciumeinkristalls immer eine Art von intrinsischen Punktdefekten überwiegt. Voronkov hat gezeigt, dass das Auftreten dieser Punktdefekte vom Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit v zum axialen Temperaturgradienten G an der Grenzfläche Schmelze-Kristall abhängt (v/G -Regel).^[56] Oberhalb des kritischen Werts $(v/G)_{krit} \approx 0.13 \text{ mm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ^[57,31] werden nur Leerstellen als intrinsische Punktdefekte gefunden, darunter nur interstitielle Plätze. Für $(v/G) > 0.13 \text{ mm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ min}^{-1}$ entstehen zunächst beim Ziehen aus der Schmelze überwiegend Leerstellen, während „Zwischengitteratome“ in geringerer Konzentration vorliegen. Rekombination mit Leerstellen führt schließlich zum völligen Verschwinden der im Unterschuss vorliegenden „Zwischengitteratome“. Für $(v/G) < 0.13 \text{ mm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ist der Mechanismus gerade umgekehrt. Die meisten industriellen CZ-Siliciumeinkristalle werden unter Bedingungen produziert, bei denen Leerstellen entstehen.^[58]

Die Leerstellen können während des Abkühlens zu Agglomeraten („voids“, „D-defects“)^[59] zusammentreten. Durch Agglomeration von Punktdefekten beim Abkühlen kann aber auch die Dimensionalität der Baufehler erhöht werden. So entstehen eindimensionale Linienfehler (Versetzungen, „dislocations“). Diese Fehler bilden sich auch beim Kristallisieren, wenn sich im Kristall durch mechanische Spannungen, hohe Temperaturgradienten oder plastische Verformungen Kristallbereiche mit Fehlanpassungen ergeben. Versetzungen gleichen solche Fehlanpassungen aus; sie können sich dabei über größere Bereiche eines Einkristalls erstrecken. Das kann dazu führen, dass die Hälfte eines 300-mm-Einkristall mit 2 m Länge zu Ausschuss wird.^[33] Versetzungen können sich nachträglich in ursprünglich versetzungsfreies Gebiet ausbreiten, und zwar mit Längen, die etwa einem Kristalldurchmesser entsprechen. Bei richtiger Prozessführung und Verwendung hochwertiger Quarztiegel entstehen solche Versetzungen allerdings nicht, weil durch schnelles Kristallisieren eines dünnen, orientierten Silicium-Implings ein Hals gezogen wird („Necking“, Abbildung 7d), sodass keine weiteren Versetzungen in [100]-Richtung entstehen. So wird beim Ziehen aus der Schmelze ein großer Einkristall aus versetzungsfreiem Silicium erhalten.^[32]

Beim Abkühlen des Siliciumeinkristalls unterliegen die Defekte einer starken Dynamik, die ohne Steuerung den Zuchterfolg infrage stellen kann. Scheibenförmige Ansammlungen von Leerstellen oder von Siliciumatomen auf „Zwischengitterplätzen“ können zu Versetzungsringen („dislocation loops“) mit eingeschlossenen Stapelfehlern kondensieren, die durch einen Unterschuss bzw. einen Überschuss an Siliciumatomen charakterisiert sind. In zweidimensionaler Projektion ergeben sich Linien, im realen, dreidimensionalen Kristall aber Ringe oder Schleifen mit einem Radius vom etwa 10–15fachen der Gitterkonstanten.^[60]

Beim Abkühlen des gezogenen CZ-Siliciumeinkristalls können Versetzungen aber auch durch Wechselwirkung mit

Punktdefekten klettern, wie es Abbildung 14 für eine Stufenversetzung zeigt. Versetzungen werden dabei mit dem Versetzungssymbol $\perp$ gekennzeichnet, das den Beginn des Einschubs zusätzlicher Plätze symbolisiert. In Abbildung 14a ist die Bewegung von zwei Atomen mit Pfeilen angedeutet: Das untere Atom wird ein „Zwischengitteratom“ (Emission, Abbildung 14b), während das obere eine Leerstelle füllt (Absorption). Dadurch klettert die Stufenversetzung zwei Reihen nach oben (positives Klettern).^[60] Negatives Klettern ergäbe sich bei der Emission einer Leerstelle und der Absorption eines „Zwischengitterplatzes“.^[60]

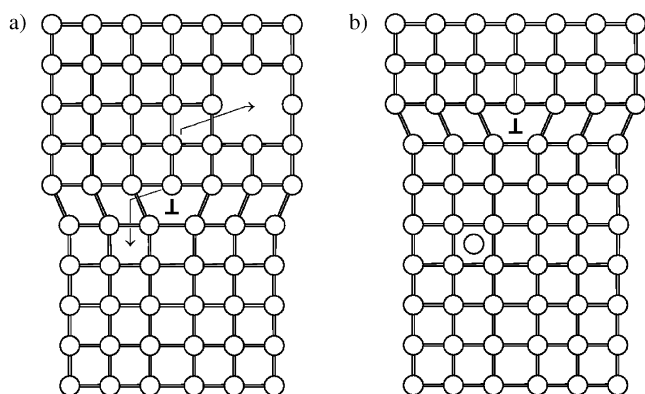


Abbildung 14. Positives Klettern einer Versetzung in einem zweidimensionalen Gitter: a) Die zwei Pfeile zeigen die für das Klettern der Versetzung erforderlichen Platzwechsel zweier benachbarter Atome. b) Durch das Klettern entsteht ein „Zwischengitterplatz“ (Emission), eine Leerstelle wird gefüllt (Absorption).

Die intrinsischen Defekte können nicht nur mit intrinsischen Defekten reagieren, sondern auch mit Fremdatomen, die in geringer Konzentration als extrinsische Defekte im CZ-Siliciumeinkristall vorliegen. Sauerstoff stand als die wichtigste Verunreinigung im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsprojekte, trotzdem sind einige Eigenschaften bis heute noch unerklärt und daher Gegenstand anhaltender Diskussionen.^[55,61] Aufgrund ihrer Herstellung in SiO_2 -Tiegeln enthalten die industriellen CZ-Siliciumeinkristalle etwa 10 ppma Sauerstoffatome ($N_{\text{O}} \approx 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Die in fester Lösung in Silicium interstitiell vorliegenden Sauerstoffatome (O_i) sind elektrisch neutral und besetzen Plätze zwischen zwei Siliciumatomen.^[55,61] Über Jahrzehnte war man überzeugt, dass die $\text{Si-O}_i\text{-Si}$ -Anordnung in CZ-Silicium gewinkelt ist (Winkel: 160°),^[55,61] ähnlich also wie in α -Quarz (144°).^[62] Der Si-O_i -Abstand in CZ-Silicium sollte mit $1.60 \text{ \AA}$ fast genauso lang sein wie derjenige in α -Quarz ($1.61 \text{ \AA}$).^[62] Neuerdings wird für CZ-Silicium auch eine lineare $\text{Si-O}_i\text{-Si}$ -Anordnung mit einem Si-O_i -Abstand von $1.61 \text{ \AA}$ diskutiert.^[63] Diese Anordnung ergäbe sich, wenn die Energiebarriere zwischen den sechs in $[111]$ -Richtung möglichen gewinkelten Anordnungen und der gestreckten Struktur nur einige Millielektroenvolt beträgt,^[63] sodass sich die O_i -Atome um die Si-Si -Verbindungsline bewegen können und dabei eine geringe Delokalisation erfahren.^[64]

Abbildung 15 zeigt den siliciumreichen Teil des Si-O-Phasendiagramms.^[65] Die O_i -Atome befinden sich oberhalb

1414°C , dem Schmelzpunkt von Silicium,^[30,31] bis zu $N_{\text{O}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in flüssiger Lösung (L_1 , einphasig). Die Steigerung von N_{O} auf 10^{20} cm^{-3} in der Schmelze führt zur Ausscheidung von festem SiO_2 ($L_1 + \text{SiO}_2(\text{s})$, zweiphasig). Beim Abkühlen knapp unter 1414°C ist die feste Si-O-Lösung nur noch bis $N_{\text{O}} = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stabil (Abbildung 15), entsprechend 0.004 Atom-% Sauerstoff (40 ppma). Mit abnehmender Temperatur sinkt die Löslichkeit von Sauerstoff in festem Silicium weiter: Bei 1100°C beträgt sie $N_{\text{O}} = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (0.0006 Atom-%; 6 ppma), bei 1000°C nur noch $N_{\text{O}} = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (0.0002 Atom-%; 2 ppma). Ein CZ-Siliciumeinkris-

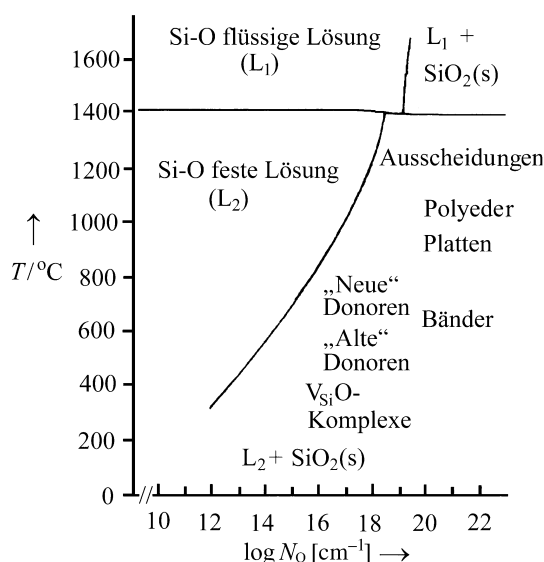


Abbildung 15. Siliciumreicher Teil des Si-O-Phasendiagramms. Daten nach J. C. Mikkelsen.^[65]

tall, der am Schmelzpunkt 10 ppma Sauerstoff homogen gelöst enthält, ist beim Abkühlen auf 1000°C also mit Sauerstoff übersättigt. Entsprechend der Löslichkeitskurve bleibt nur noch ein Teil (etwa 2 ppma) homogen im Silicium gelöst (homogene feste Si-O-Phase L_2), während der Hauptteil (8 ppma) als feste SiO_x -Phase im heterogenen Gemisch $L_2 + \text{SiO}_2(\text{s})$ ausfällt. Die Ausscheidung fester SiO_x -Phasen setzt sich beim Abkühlen fort. Im Phasendiagramm in Abbildung 15 sind einige SiO_x -Phasen für die Sauerstoffkonzentration $N_{\text{O}} \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erwähnt: Ausscheidungen, Polyeder, Platten, Bänder, thermische Donoren und Leerstellen- (V_{Si})-Sauerstoff-Komplexe (V_{SiO} -Komplexe). Dieses komplexe Verhalten unterstreicht die Vielfalt an möglichen Strukturen mit Si-O-Bindungen, die sich auch in den unterschiedlichen Modifikationen von SiO_2 zeigt.

Beim weiteren Abkühlen der CZ-Siliciumeinkristalle scheiden sich zwischen 1400 und 700°C zunächst viele kleinere amorphe SiO_2 -Partikel an Versetzungsringen ab. Beim Zusammenwachsen zu etwas größeren Agglomeraten sinkt die Grenzflächenenergie dieser Ausscheidungen durch Ostwald-Reifung.^[66] Dabei entstehen neue Versetzungen, um die mechanischen Spannungen zu mindern, die durch den lokalen Volumenanstieg bei der SiO_2 -Ausscheidung auftreten. Je nach der thermischen Behandlung und geprägt durch

die Diffusionskinetik können sich die in Abbildung 15 eingetragenen Ausscheidungen, aber auch Polyeder, Platten oder Bänder bilden. Oberhalb von 950 °C bilden sich Polyeder mit minimaler Oberflächenenergie. Das Oktaeder als Form ist gegenüber einer Kugel bevorzugt, weil darin die Oberflächenenergie für Silicium niedriger ist.^[67] Bei Temperaturen zwischen 950 und 650 °C werden durch Reaktion mit Versetzungen Platten abgeschieden, bei 400 bis 650 °C Nadeln.^[67]

Die Sauerstoffkonzentration $N_O \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Abbildung 15) reicht zwar aus, um Defekte in Si-O_x-Ausscheidungen, die bei 700 bis 1400 °C erhalten wurden, mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) abzubilden, die Defekte sind aber elektrisch inaktiv. Dagegen werden beim Tempern von CZ-Siliciumeinkristallen bei niedrigeren Temperaturen (350–550 °C)^[67] und niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen ($N_O \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, Abbildung 15) Defekte erhalten, die elektrisch aktiv sind – die thermischen Donoren (TD).^[67] Sie sind über den elektrischen Widerstand, durch IR-Spektroskopie, paramagnetische Elektronenresonanz(EPR)- und Elektronen-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Spektroskopie nachweisbar, aber wegen der geringen Größe und Sauerstoffkonzentration nicht im TEM zu erkennen.^[67]

Die thermischen Donoren wurden zunächst in zwei Gruppen mit den wenig charakteristischen Bezeichnungen „alte“ und „neue“ thermische Donoren (Abbildung 15) unterteilt. Bei ihnen besetzen die Elektronen Zustände nahe dem Leitungsbandminimum. Treffender sind also Namen, die die elektrischen Eigenschaften der „alten“ thermischen Donoren kennzeichnen: Einfache thermische Donoren werden als „shallow thermal donors“ (STD) und doppelte als „thermal double donors“ (TDD) bezeichnet.^[68]

Die einfachen Donoren (STD) liegen im Bandschema des Siliciums mit Energien von 0.035 eV^[69] wie Phosphor in n-dotiertem Silicium mit 0.044 eV^[70] wenig unterhalb des Leitungsbands, während die doppelten Donoren mit 0.053–0.155 eV^[69] weiter entfernt sind. Die TDDs bestehen vermutlich aus O_{ni}-Clustern mit $n = 2$ –13 Sauerstoffatomen, zwischen die Ketten oder Ringe von Siliciumatomen eingeschoben sind.^[61,68,71] Die langsame Bildung des ersten thermischen Donors O_{2i}, an den sich weitere O_i-Atome anlagern, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Aufbau höherer O_{ni}-Cluster.^[61,71] Bisher sind 17 verschiedene TDDs bekannt.^[68] Da die thermischen Donoren die Leitfähigkeit der CZ-Siliciumwafer beeinflussen, kommt ihnen für die Mikroprozessortechnologie große Bedeutung zu.

Die Optimierung der Prozesse, die zur Sauerstoffaggregation in CZ-Siliciumeinkristallen führen, bleibt solange auf Empirie angewiesen, wie keine genauen Einblicke in den atomaren Mechanismus gelingen. Dreifach Silicium-kordinierte Sauerstoffatome sind als formal positiv geladene Zentren für die elektrische Aktivität der thermischen Donoren verantwortlich.^[68] Dichtefunktional-Modellrechnungen an einfachen Defekten haben sich bei CZ-Silicium als sehr hilfreich erwiesen: So wurden die Energien für die Wanderung, die Restrukturierung und die Dissoziation von Sauerstoffdefekten, zum Beispiel O_{ni} mit $n = 3$ –6, entlang einer Reaktionskoordinate abgeschätzt.^[72] Modelle für fünf einfache Sauerstoffdefekte sind in Abbildung 16 zusammenge-

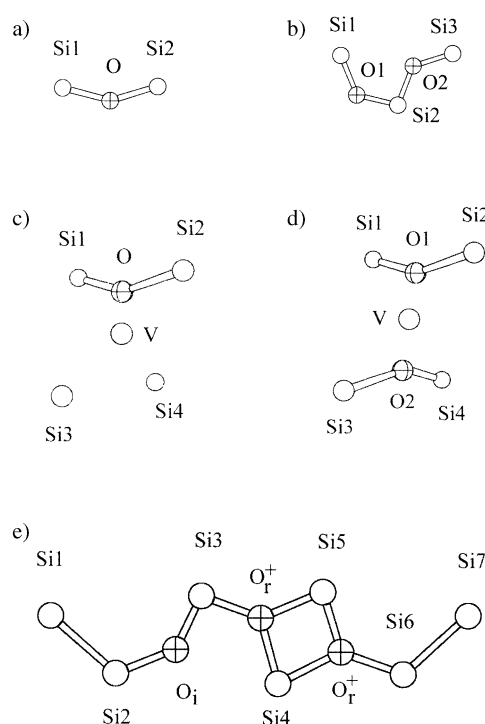


Abbildung 16. Anordnungen von fünf durch Sauerstoff erzeugten Defekten in CZ-Silicium (Ergebnisse von DFT-Modellrechnungen).^[68,73] a) Interstitielles Sauerstoffatom O_i in gewinkelter Anordnung,^[73] b) interstitielles Sauerstoffdimer O_{2i} in gestaffelter Anordnung,^[73] c) 1:1-Leerstelle (V_{Si})-Sauerstoff-Defekt V_{Si}O,^[73] d) 1:2-Leerstelle (V_{Si})-Sauerstoff-Defekt V_{Si}O₂,^[73] e) Thermischer Doppeldonor O_i-O_{2r}.^[68]

stellt.^[68,73] Abbildung 16a zeigt das interstitielle Sauerstoffatom O_i in der gewinkelter Anordnung,^[73] Abbildung 16b das interstitielle Sauerstoffdimere O_{2i} in der gestaffelten Anordnung.^[73] In Abbildung 16c und 16d sind die 1:1- und 1:2-Leerstellen (V_{Si})-Sauerstoffdefekte V_{Si}O und V_{Si}O₂^[73] abgebildet, in Abbildung 16e der thermische Doppeldonor O_i-O_{2r}.^[68] Für die Defekte O_i, O_{2i}, V_{Si}O und V_{Si}O₂ sind die Si-O-Si-Bindungswinkel mit etwa 140–160° und die Si-O-Abstände mit etwa 1.62–1.65 Å anzusetzen.^[73] Diese Werte liegen in dem Bereich, der für α-Quarz experimentell gefunden wurde.^[62] Auch das zweibindige O_i-Atom im thermischen Doppeldonor O_i-O_{2r}^[68] (Abbildung 16e) ist etwa so koordiniert wie Sauerstoffatome in α-Quarz, für die beiden dreibindigen, formal positiv geladenen O_r⁺-Atome des Rings kommen hingegen pyramidale oder planare Strukturen in Betracht. Moleküldynamik-Rechnungen legen für dreifach Silicium-kordinierte Sauerstoffatome Si-O-Abstände von 1.80 Å (2 ×) und 1.90 Å (1 ×)^[74] und Si-O-Si-Winkel um 120° nahe.^[75]

Elektrisch inaktive Sauerstoffausscheidungen mit höherer Sauerstoffkonzentration als die thermischen Donoren (Abbildung 15) können vorteilhaft sein, weil sie Verunreinigungen durch schnell diffundierende Übergangsmetallatome wie Eisen, Kupfer und Nickel unschädlich machen, die bei einigen Mikrochip-Anwendungen noch in äußerst niedrigen Konzentrationen (10¹¹ Atome pro cm³) stören.^[76] Das entspricht für Silicium mit 5 × 10²² Siliciumatomen pro cm³ einem Eisengehalt von 2 × 10⁻¹⁰ Atom-% oder 2 ppt (1 ppt =

10^{-3} ppb = 10^{-6} ppm). Diese Übergangsmetallverunreinigungen setzen die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger durch Rekombination entsprechender Elektron-Loch-Paare herab. Daher ist es günstig, sie mit Sauerstoffagglomeraten über einen „Internal-Gettering“- (IG)-Prozess einzufangen.^[77] Bei dünnen Siliciumwafern wird dem IG-Prozess häufig in einem dreistufigen Zyklus noch ein zweistündiges Tempern bei 1100 °C vorangestellt. Dadurch wird die Sauerstoffkonzentration im Inneren durch Diffusion der Sauerstoffatome an die Oberfläche der Wafer stark herabgesetzt, und eine defektarme Oberflächenzone („denuded zone“, „DZ“) entsteht.^[78] Anschließend wird vier Stunden lang bei 600 °C getempert, sodass im Inneren viele Mikrodefektkeime gebildet werden, an denen sich beim anschließenden zwölfstündigen Erwärmen auf 1100 °C SiO₂-Ausscheidungen bilden. So wird zweierlei erreicht: Man erhält eine defektarme Oberflächenzone und im Inneren einen Bereich, in dem durch IG die schädlichen Übergangsmetallverunreinigungen Fe, Cu und Ni eingefangen sind. Daher ist das Verfahren für die Herstellung von Mikroprozessoren von großer Bedeutung.

Der sorgfältigen thermischen Behandlung der großen CZ-Siliciumeinkristalle, aber auch ihrer Wafer, kommt bei der Steuerung der vielfältigen Defektreaktionen (Defekt-Engineering) also eine Schlüsselrolle zu.^[79] Kristallziehen und Defekt-Engineering sind zwei gleichwertige, einander bedingende Säulen der 300-mm-Technologie. Bei steigendem Durchmesser der Siliciumeinkristalle und immer kleineren Vernetzungsstrukturen der Mikrochips ist es notwendig, den Kristallbau weiter zu verbessern.^[33] Dies wird zunehmend schwieriger, weil einerseits bei der Herstellung von CZ-Siliciumeinkristallen mit größeren Durchmessern die Ziehzeiten verringert werden müssen, andererseits aus wirtschaftlichen Gründen höhere Tiegeleinwaagen verwendet werden müssen. Damit erhöht sich automatisch die Standzeit der Siliciumschmelzen in den Quarztiegeln, was eine höhere Qualität des Tiegelmaterials und eine komplizierte Prozessführung erfordert. Dadurch wird die Sauerstoffkontamination zukünftiger CZ-Siliciumeinkristalle mit größerem Durchmesser und entsprechend auch das Defekt-Engineering problematisch werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Heute werden Siliciumeinkristalle großtechnisch nach dem CZ-Verfahren gezogen. Im Dezember 2001 wurde eine neue Generation von Siliciumwafern mit 300 mm Durchmesser eingeführt. Produktionsstrategen schätzen,^[2] dass ihr Durchmesser 2009 bereits 450 mm und 2015 – 99 Jahre nach Czochralskis Entdeckung^[5] – sogar 675 mm betragen wird. Bei den vorhergesagten Innovationsschüben von 2009 und 2015 würde die Waferfläche jeweils zumindest verdoppelt. Es scheint daher, dass in der Feststellung von G. E. Moore^[1] – Verdoppelung der Leistungsfähigkeit der elektronischen Bauteile innerhalb von knapp zwei Jahren bei gleichzeitiger Halbierung ihres Preises – ein zusätzliches Kriterium bereits eingeschlossen ist: die weitere Perfektionierung der Siliciumeinkristalle!

Derzeit werden aus jedem 300-mm-Wafer 170 1-Gigabit-Mikrochips hergestellt, pro 200-mm-Wafer waren es noch 70 64-Megabit-Chips. Diese außerordentliche Wertschöpfung erforderte allerdings auch große technische Verbesserungen und Investitionen. Und am Anfang dieser großtechnischen Produktion von kristallinem Silicium stand Czochralskis schöpferischer Fehlgriß!

Die Autoren danken Dr. P. E. Tomaszewski, Polnische Akademie der Wissenschaften, für die Fotos von J. Czochralski und die kritische Durchsicht der Abschnitte 2 und 3, Frau D. Schreiber, S. Fischer Verlag, für das Foto von W. Rathenau, Dr. C. Maywald-Pitellos, Gutenberg-Museum Mainz, für die Begutachtung des Fotos von W. Rathenau, Dr. J. Lexow, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, für das Foto von W. von Moellendorff, Dr. B. Altekrieger, CGS-Crystal Growing Systems GmbH, für das Foto der Kristallziehanlage und für den Hinweis auf die Veröffentlichung über die Technologie der Züchtung von 300-mm-Silicium-Einkristallen, Dr. M. Kämper für Anregungen und – nicht zuletzt – Frau R. Singer-Schülmers für den nimmermüden Einsatz für dieses Manuskript.

Eingegangen am 18. Februar 2003 [A587]

- [1] Moores Gesetz: G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, 114–117.
- [2] A. P. Mozer, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 73, 36–41.
- [3] Infineon Technologies AG, Balanstraße 73, D-81541 München, Presseinformation, 12. Dezember 2001, *Pioneering 300*. <http://www.pioneering300.com/pioneering300/de/>
- [4] W. Zulehner, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 73, 7–15.
- [5] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem. (München)* **1918**, 92, 219–221.
- [6] *Wielka Encyklopedia Powszechna PWN*, Supplement, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1970**, S. 99.
- [7] P. E. Tomaszewski, *Wiad. Chem.* **1987**, 41, 597–634.
- [8] J. Żmija, *Zesz. Nauk. – Politech. Łódz. Fiz.* **1989**, 10, 7–22 (Conf. Cryst. Growth Liq. Cryst. 1986).
- [9] P. E. Tomaszewski, *American Association for Crystal Growth*, Vol. 27, Newsletter, **1998**, S. 12–18. <http://www.ptwk.org.pl/art2.htm>; Dr. P. E. Tomaszewski, Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. Nr. 1410, 50–950 Wrocław 2, Polen.
- [10] P. E. Tomaszewski, *J. Cryst. Growth* **2002**, 236, 1–4.
- [11] P. E. Tomaszewski, *Jan Czochralski i jego metoda - Jan Czochralski and His Method*, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (Institute of Low Temperature and Structure Research), Polish Academy of Sciences P. Nr. 1410, 50–950 Wrocław 2, Polen, **2003**.
- [12] Biographie: *Wichard von Moellendorff*, 1881–1937; Deutsches Historisches Museum Berlin, Unter den Linden 2, D-10117 Berlin; *Lebendiges Virtuelles Museum Online (LeMo)*. <http://www.dhm.de/lemo/html/biografien/MoellendorffWichard/>
- [13] a) W. von Moellendorff, *Elektrotech. Maschinenbau* **1913**, 31, 242–244; b) Vortrag „Über das Kabelwerk Oberspree, mit kinematographischer Vorführung“, 4. Februar **1913**, Wien.
- [14] K. Braun, *Konservatismus und Gemeinwirtschaft. Eine Studie über Wichard von Moellendorff*, Walter Braun, Duisburg, **1978**.
- [15] W. Ruske, G. W. Becker, H. Czichos, *125 Jahre Forschung und Entwicklung, Prüfung, Analyse, Zulassung, Beratung und Information in Chemie- und Materialtechnik*, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, **1996**, S. 133

- [16] W. von Moellendorff, *Giesserei-Ztg.* **1914**, 11, 506–509 und 521–525.
- [17] W. von Moellendorff, J. Czochralski, *Z. Ver. Dtsch. Ing.* **1913**, 57, 931–935 und 1014–1020.
- [18] J. Czochralski, *Z. Metallkd.* **1925**, 17, 1–11.
- [19] Biographie: Walther Rathenau, 1867–1922; Deutsches Historisches Museum Berlin, Unter den Linden 2, D-10117 Berlin; *Lebendiges Virtuelles Museum Online (LeMo)*. <http://www.dhm.de/lemo/html/biografien/RathenauWalther/>
- [20] „Walther Rathenau. Sein Leben und sein Werk“: H. Kessler, *Gesammelte Schriften in drei Bänden, Bd. 3* (Hrsg.: C. Blasberg, G. Schuster), Fischer Taschenbuch, Frankfurt am Main, **1988**.
- [21] Nach Auskunft des Tintenfass-Spezialisten Dr. Claus Maywald-Pitellos, Gutenberg-Museum Mainz, Liebfrauenplatz 5, D-55116 Mainz, handelt es sich um ein Tintenfass: „Glaskörper in tropfenförmiger Gestaltung ... mit Metallring. Wahrscheinlich gehört zu dem Tintenfass ein auf dem Foto nicht sichtbarer aufzusteckender Deckel. Diese Form ist bis zum Zweiten Weltkrieg in Warenhäusern erhältlich gewesen.“
- [22] *Claims Resolution Tribunal*, Zürich, CRT-II, **2001** Published List of Accounts. http://www.crt-ii.org/_lists/publication_list1_C.phtml
- [23] J. Czochralski, *Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech.* **1940**, 167–176.
- [24] J. Czochralski, *Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis*, Springer, Berlin, **1924**.
- [25] Polish Physical Society, Warszawa, Poland. Polskie Towarzystwo Fizyczne; <http://ptf.fuw.edu.pl/ptftabp.htm>
- [26] Polish Society for Crystal Growth, Institute of Technology of Electronic Materials, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland. <http://www.ptwk.org.pl/cz-symposium03/index/html>
- [27] J. Czochralski, *Z. Ver. Dtsch. Ing.* **1917**, 16, 345–351.
- [28] *Chem. Eng. News* **2002**, 80 (42), 19 (Business Concentrates).
- [29] B. Altekrüger, M. Gier, *Vak. Forsch. Prax.* **1999**, 31–36.
- [30] Gemäß Lit. [31] ist der genaue Schmelzpunkt von Silicium schwer zu bestimmen, weil Thermoelemente auf Basis der Platinmetalle im Bereich um 1400 °C leicht altern und bis zu 3 °C zu tiefe Temperaturen anzeigen können. Ausserdem löst die chemisch aggressive Siliciumschmelze die meisten Verunreinigungen unter Schmelzpunkterniedrigung. Seit 1958 sind 20 Schmelzpunktdaten publiziert worden: 1408(1 ×), 1410(1 ×) 1412(7 ×), 1414(8 ×) und 1416(3 ×) °C. Das ergibt einen Mittelwert von 1413.1 °C mit einer Standardabweichung von ± 0.31 °C. Ein Schmelzpunkt von 1414.0 ± 0.9 °C wird für Silicium empfohlen; dieser Wert soll zu 90 % statistisch zuverlässig sein. Wegen der Messprobleme ist der Wert etwas höher als der Mittelwert.
- [31] „Properties of Crystalline Silicon“: *Electronic Materials Information Service: EMIS Datareviews Series, Vol. 20* (Hrsg.: Robert Hull), INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London **1999**.
- [32] W. Dash, *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 459–474.
- [33] „Festkörperprobleme“: A. P. Mozer, *Adv. Solid State Phys.* **1998**, 37, 1–14.
- [34] E. Tomzig, W. von Ammon, E. Dornberger, U. Lambert, W. Zulehner, *Microelectron. Eng.* **1999**, 45, 113–125.
- [35] Kristallziehanlage EKZ 3000/400 der Firma CGS-Crystal Growth Systems GmbH, Wilhelm-Rohn-Straße 25, D-63450 Hanau (ehemals Leybold Systems GmbH, Hanau). Tiegeldurchmesser: 1.02 m, Einwaage: 600 kg, Kristallhub: 4 m, Durchmesser der Ofenkammer: 1.7 m, Gesamthöhe: 14.74 m.
- [36] T. Zhang, G.-X. Wang, H. Zhang, F. Ladeinde, V. Prasad, *J. Cryst. Growth* **1999**, 198/199, 141–146.
- [37] „Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale“: *D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. III, vierte, neubearbeitete und revidierte Auflage (Hrsg.: R. Blachnik), Springer, Berlin, **1998**, S. 193.
- [38] G. Müller, A. Mühe, R. Backofen, E. Tomzig, W. von Ammon, *Microelectron. Eng.* **1999**, 45, 135–147.
- [39] Y. C. Won, K. Kakimoto, H. Ozoe, *J. Cryst. Growth* **2001**, 233, 622–630.
- [40] R. W. Series, D. T. J. Hurle, *J. Cryst. Growth* **1991**, 113, 305–328.
- [41] W. H. Westphal, *Physik. Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, **1959**, S. 370.
- [42] Von lat. *cuspid* „Spitze, Lanze“: M. Petschenig, *Der kleine Stowasser, Lateinisch-Deutsches Schulwörterbuch*, G. Freytag, München, **1963**, S. 150.
- [43] Die Spitzen im Maßwerk eines gotischen Kirchenfensters werden im Englischen mit „cusp“ bezeichnet: *The New Encyclopaedia Britannica, Vol. 3, Micropædia*, Encyclopædia Britannica, Chicago, **1997**, S. 810.
- [44] Im Zusammenhang mit Magneten ist „cusp“ nicht ins Deutsche übersetzt worden: *Langenscheidts Fachwörterbuch Technik und angewandte Wissenschaften*, Englisch-Deutsch (Hrsg.: P. A. Schmitt), Langenscheidt, Berlin, **2002**, S. 466.
- [45] D. Vizman, J. Friedrich, G. Müller, *J. Cryst. Growth* **2001**, 230, 73–80.
- [46] H. Yamagishi, M. Kuramoto, Y. Shiraishi, N. Machida, K. Takano, N. Takase, T. Iida, J. Matsubara, H. Minami, M. Imai, K. Takada, *Microelectron. Eng.* **1999**, 45, 101–111.
- [47] Daten nach Lit. [39]: Abstand der Spulen: 750 mm; Abstand der Spulen von der Schmelzoberfläche: 230 mm; Tiegeldurchmesser: 75 mm; Tiegelhöhe: 37.5 mm; Kristalldurchmesser: 37.5 mm; $\omega_{\text{Kristall}} = -3$ Umdrehungen pro Minute, $\omega_{\text{Tiegel}} = 10$ Umdrehungen pro Minute. Die Hartmann-Zahl Ha ist dimensionslos. Sie ist definiert als $Ha = Bh(\sigma\mu^{-1})^{1/2}$ mit B als Magnetfeldstärke, h als Höhe, σ als elektrische Leitfähigkeit und μ als Viskosität.^[48] Nach privater Mitteilung von H. Ozoe werden die Berechnungen zunächst am dimensionslosen mathematischen Modell durchgeführt, um Ergebnisse unabhängig von spezifischen Parametern zu erhalten. Daher ist in der Originalabbildung (Abbildung 2 in Lit. [39]) auf der Ordinate die Sauerstoffkonzentration (Atome pro cm³) und auf der Abszisse eine dimensionslose Zeit dargestellt. Multiplikation dieser Zeit mit dem Faktor $t_0 = 0.0123$ s (Tabelle 1 in Lit. [39]), der für das obige Modell zutrifft, liefert t [s] für die Abszisse in Abbildung 12.
- [48] *dtv-Lexikon der Physik, Bd. 4 Glu-Kel* (Hrsg.: H. Franke), Deutscher Taschenbuch Verlag, München, **1970**, S. 81.
- [49] „Modelling of Transport Phenomena in Crystal Growth“: K. Kakimoto, *Developments in Heat Transfer, Vol. 6* (Hrsg.: J. S. Szmyd), WIT Press, Southampton, **2000**, S. 181–200.
- [50] A. Seidl, G. McCord, G. Müller, H.-J. Leister, *J. Cryst. Growth* **1994**, 137, 326–334.
- [51] Die Isothermen^[45] $(T - T_m)(T_{\text{max}} - T_m)^{-1}$ in Abbildung 12 wurden für $T_m = 1414$ °C (Schmelzpunkt Si^[30,31]) und $\Delta T_{\text{max}} = 36$ bzw. 42 °C^[45] in T [°C] umgerechnet und sind rechts in die Abbildung eingefügt.
- [52] M. Kurz, A. Pusztai, G. Müller, *J. Cryst. Growth* **1999**, 198/199, 101–106.
- [53] N. Van den Bogaert, F. Dupret, *J. Cryst. Growth* **1997**, 171, 65–76 und 77–93.
- [54] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, fortgeführt und bearbeitet von H. J. Bausch, J. Böhm, I. Kleber, 15. Aufl., VEB Verlag Technik, Berlin, **1983**, S. 164.
- [55] S. Pizzini, *Solid State Phenom.* **2002**, 85–86, 1–66.
- [56] V. V. Voronkov, *J. Cryst. Growth* **1982**, 59, 625–643.
- [57] W. von Ammon, E. Dornberger, H. Oelkrug, H. Weidner, *J. Cryst. Growth* **1995**, 151, 273–277.
- [58] R. Falster, V. V. Voronkov, *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 73, 87–94.
- [59] V. V. Voronkov, R. Falster, *J. Cryst. Growth* **1999**, 204, 462–474.
- [60] J. Böhm, *Realstruktur von Kristallen*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart, **1995**, S. 126, 162.
- [61] R. C. Newman, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12, R335–R365.

- [62] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**, S. 1006.
- [63] J. Coutinho, R. Jones, P. R. Briddon, S. Öberg, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 10824–10840.
- [64] E. Artacho, F. Ynduráin, B. Pajot, R. R. Ramírez, C. P. Herrero, L. I. Khiruenko, K. M. Ito, E. E. Haller, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 3820–3833.
- [65] J. C. Mikkelsen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1986**, 59, 3–5 und 19–30.
- [66] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem. (München)* **1900**, 34, 495–503.
- [67] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella, *Appl. Phys. Rev.* **1995**, 77, 4169–4244.
- [68] M. Pesola, Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Kaukonen, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5343–5346.
- [69] J. A. Griffin, H. Navarro, J. Weber, L. Genzel, J. T. Borenstein, J. W. Corbett, L. C. Snyder, *J. Phys. C* **1986**, 19, L579–L584.
- [70] G. Busch, H. Schade, *Vorlesungen über Festkörperphysik*, Birkhäuser, Basel, **1973**, S. 299.
- [71] R. C. Newman, *Mater. Sci. Eng. B* **1996**, 36, 1–12.
- [72] Y. J. Lee, J. von Boehm, M. Pesola, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 085205-1–085205-12.
- [73] M. Pesola, J. von Boehm, T. Mattila, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 11449–11463.
- [74] A. Pasquarello, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 166, 451–454.
- [75] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, R. Car, *Nature* **1998**, 396, 58–60.
- [76] M. L. Polignano, F. Cazzaniga, A. Sabbadini, F. Zanderigo, F. Priolo, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **1998**, 1, 119–130.
- [77] F. Shimura, *Solid State Phenom.* **1991**, 19–20, 1–12.
- [78] K. Nagasawa, Y. Matsushita, S. Kishino, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 37, 622–624.
- [79] T. Sinno, E. Dornberger, W. von Ammon, R. A. Brown, F. Dupret, *Mater. Sci. Eng. R* **2000**, 28, 149–198.